

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 7月29日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-219205

[ST.10/C]:

[JP2002-219205]

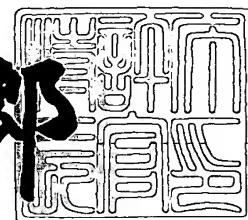
出 願 人  
Applicant(s):

カシオ計算機株式会社

2003年 5月30日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3037691

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-0731-00

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井 3 丁目 1 0 番地 6  
カシオ計算機株式会社青梅事業所内

【氏名】 河村 義裕

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井 3 丁目 1 0 番地 6  
カシオ計算機株式会社青梅事業所内

【氏名】 小椋 直嗣

【特許出願人】

【識別番号】 000001443

【氏名又は名称】 カシオ計算機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073221

【弁理士】

【氏名又は名称】 花輪 義男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057277

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0015435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 小型化学反応装置およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 小型の基板と、該基板の一面に形成された微小な流路と、該流路内に設けられた触媒層と、前記基板の一面に接合された対向基板とを備えた小型化学反応装置において、前記対向基板の前記基板との対向面において前記触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部が形成されていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の発明において、前記凹部の幅は前記流路の幅よりもやや大きくなっていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の発明において、前記基板はシリコン基板であり、前記対向基板はガラス板であり、前記シリコン基板と前記ガラス板とは陽極接合されていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の発明において、前記触媒層は前記基板の一面より突出する突出部を有し、前記対向基板の前記凹部は前記突出部に接触しない程度の空間を構成していることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 5】 小型の基板の一面に微小な流路を形成し、前記基板の一面にドライフィルムからなるフォトレジストを貼り付け、前記フォトレジストの前記流路に対応する部分に開口部を形成し、前記流路内および前記開口部内を含む前記フォトレジストの表面に触媒層を形成し、前記フォトレジストをその表面に形成された不要な部分の前記触媒層と共に引き剥がして除去し、前記基板の一面に該一面との対向面において前記流路内に形成された前記触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部が形成された対向基板を接合することを特徴とする小型化学反応装置の製造方法。

【請求項 6】 小型の基板の一面にドライフィルムからなるフォトレジストを貼り付け、前記フォトレジストの前記基板の一面の微小流路形成領域に対応する部分に開口部を形成し、該開口部を有する前記フォトレジストをマスクとして前記基板の一面に微小な流路を形成し、前記流路内および前記開口部内を含む前記フォトレジストの表面に触媒層を形成し、前記フォトレジストをその表面に形

成された不要な部分の前記触媒層と共に引き剥がして除去し、前記基板の一面に該一面との対向面において前記流路内に形成された前記触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部が形成された対向基板を接合することを特徴とする小型化学反応装置の製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載の発明において、前記凹部の幅は前記流路の幅よりもやや大きくなっていることを特徴とする小型化学反応装置の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5 または 6 に記載の発明において、前記基板はシリコン基板であり、前記対向基板はガラス板であり、前記シリコン基板と前記ガラス板とを陽極接合することを特徴とする小型化学反応装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

この発明は小型化学反応装置およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

化学反応の技術分野では、流体化された混合物質を流路内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する化学反応装置が知られている。従来のこのような化学反応装置には、半導体集積回路などの半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、シリコン基板上に幅がミクロンオーダーあるいはミリメートルオーダーの流路を形成したものがある。

【 0 0 0 3 】

図 1 3 は従来のこのような小型化学反応装置の一例の透過平面図を示し、図 1 4 はその B - B 線に沿う断面図を示したものである。この小型化学反応装置は小型のシリコン基板 1 を備えている。シリコン基板 1 の一面には、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路 2 が形成されている。流路 2 の内壁面には触媒層 3 が設けられている。

【 0 0 0 4 】

シリコン基板 1 の一面には蓋となるガラス板 4 が接合されている。ガラス板 4

の流路 2 の両端部に対応する所定の 2 箇所には、ガラス板 4 の厚さ方向に貫通する流入口 5 および流出口 6 が形成されている。シリコン基板 1 の他面には蛇行した薄膜ヒータ 7 が設けられている。薄膜ヒータ 7 は、この小型化学反応装置における化学反応（触媒反応）が所定の熱条件による吸熱反応を伴うとき、化学反応時に流路 2 内の触媒層 3 に所定の熱エネルギーを供給するためのものである。

## 【 0 0 0 5 】

次に、この小型化学反応装置のシリコン基板 1 の流路 2 の部分の製造方法の一例について説明する。まず、図 1 5 に示すように、小型のシリコン基板 1 の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路 2 を形成する。次に、流路 2 内を含むシリコン基板 1 の一面に塗布されたフォトレジストをパターニングすることにより、流路 2 に対応する部分に開口部 1 2 を有するフォトレジスト 1 1 を形成する。

## 【 0 0 0 6 】

次に、図 1 6 に示すように、流路 2 内および開口部 1 2 内を含むフォトレジスト 1 1 の表面に触媒層 3 を形成する。次に、フォトレジスト 1 1 をその表面に形成された触媒層 3 の不要な部分と共に除去すると、図 1 7 に示すように、流路 2 の内壁面にのみ触媒層 3 が残存される。この場合、フォトレジスト 1 1 の除去は、剥離液を用いる方法、あるいは酸素プラズマアッシングによる方法がある。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記従来の製造方法では、剥離液を用いて、フォトレジスト 1 1 をその表面に形成された触媒層 3 の不要な部分と共に除去する場合には、流路 2 の内壁面に残存される触媒層 3 が剥離液と接触してダメージを受けることがあり、またフォトレジスト 1 1 の表面に形成された触媒層 3 が邪魔となり、剥離液がフォトレジスト 1 1 まで十分に到達せず、フォトレジスト 1 1 を良好に除去することができない場合があるという問題があった。また、酸素プラズマアッシングにより、フォトレジスト 1 1 をその表面に形成された触媒層 3 の不要な部分と共に除去する場合には、フォトレジスト 1 1 の表面に形成された触媒層 3 が蔭となり、プラズマ種がフォトレジスト 1 1 まで十分に到達せず、フォトレジスト 1 1 を

良好に除去することができない場合があるという問題があった。仮にフォトレジスト 1 1 を除去できたとしてもフォトレジスト 1 1 の側方に接していた触媒層 3 の突出部 3 a が残存してしまい、シリコン基板 1 とガラス板 4 とを接合する際に突出部 3 a が障害となり、無理に噛み合わせようとするとう突出部 3 a が潰れてシリコン基板 1 のガラス板 4 との間の界面部 1 a に入り隙間が生じてしまい、流路 2 として機能することが困難になってしまうといった問題が生じていた。また、このような問題を解消するためにメタルマスクを用いた印刷を試みると、小型化学反応装置で求められるラインアンドスペースの高精細なピッチの流路 2 内に触媒溶液を塗布することが困難なため、化学反応装置の小型化の障害となっていた。

そこで、この発明は、高精細なピッチの流路内に触媒層を形成するためのフォトレジストを、流路内に残存される触媒層にダメージを与えることなく、良好に除去することができる小型化学反応装置およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に記載の発明に係る小型化学反応装置は、小型の基板と、該基板の一面に形成された微小な流路と、該流路内に設けられた触媒層と、前記基板の一面に接合された対向基板とを備えた小型化学反応装置において、前記対向基板の前記基板との対向面において前記触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部が形成されていることを特徴とするものである。

請求項 1 に記載の発明によれば、触媒層の一部が製造工程時に基板の一面より外にはみ出されても、基板と対向基板との接合面に触媒層の一部若しくはその破片が入り込まないために基板と対向基板とを良好に接合することができる。

請求項 2 に記載の発明に係る小型化学反応装置は、請求項 1 に記載の発明において、前記凹部の幅は前記流路の幅よりもやや大きくなっていることを特徴とするものである。

請求項 3 に記載の発明に係る小型化学反応装置は、請求項 1 に記載の発明において、前記基板はシリコン基板であり、前記対向基板はガラス板であり、前記シ

リコン基板と前記ガラス板とは陽極接合されていることを特徴とするものである。

請求項 4 に記載の発明に係る小型化学反応装置は、前記触媒層は前記基板の一面より突出する突出部を有し、前記対向基板の前記凹部は前記突出部に接触しない程度の空間を構成していることを特徴とするものである。

請求項 5 に記載の発明に係る小型反応装置の製造方法は、小型の基板の一面に微小な流路を形成し、前記基板の一面にドライフィルムからなるフォトレジストを貼り付け、前記フォトレジストの前記流路に対応する部分に開口部を形成し、前記流路内および前記開口部内を含む前記フォトレジストの表面に触媒層を形成し、前記フォトレジストをその表面に形成された不要な部分の前記触媒層と共に引き剥がして除去し、前記基板の一面に該一面との対向面において前記流路内に形成された前記触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部が形成された対向基板を接合することを特徴とするものである。

請求項 6 に記載の発明に係る小型反応装置の製造方法は、小型の基板の一面にドライフィルムからなるフォトレジストを貼り付け、前記フォトレジストの前記基板の一面の微小流路形成領域に対応する部分に開口部を形成し、該開口部を有する前記フォトレジストをマスクとして前記基板の一面に微小な流路を形成し、前記流路内および前記開口部内を含む前記フォトレジストの表面に触媒層を形成し、前記フォトレジストをその表面に形成された不要な部分の前記触媒層と共に引き剥がして除去し、前記基板の一面に該一面との対向面において前記流路内に形成された前記触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部が形成された対向基板を接合することを特徴とするものである。

請求項 7 に記載の発明に係る小型反応装置の製造方法は、請求項 4 または 5 に記載の発明において、前記凹部の幅は前記流路の幅よりもやや大きくなっていることを特徴とするものである。

請求項 8 に記載の発明に係る小型反応装置の製造方法は、請求項 4 または 5 に記載の発明において、前記基板はシリコン基板であり、前記対向基板はガラス板であり、前記シリコン基板と前記ガラス板とを陽極接合することを特徴とするものである。

そして、この発明によれば、フォトレジストとしてドライフィルムからなるものを用い、フォトレジストをその表面に形成された不要な部分の触媒層と共に引き剥がして除去しているので、ドライフィルムからなるフォトレジストを、流路内に残存される触媒層にダメージを与えることなく、良好に除去することができる。この場合、対向基板との対向面において触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部を形成しているのは、フォトレジストの開口部の内壁面に形成された触媒層がフォトレジストと共に除去されずに、基板の一面上に食い出して残存されても、基板の一面に対向基板を確実に接合するためである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

図 1 はこの発明の一実施形態としての小型化学反応装置の透過平面図を示し、図 2 はその A - A 線に沿う断面図を示したものである。この小型化学反応装置は結晶性シリコン（単結晶シリコンや多結晶シリコン）やアルミ等からなる小型の基板 2 1 を備えている。基板 2 1 の寸法は、一例として、長さ 2 5 m m 程度、幅 1 7 m m 程度、厚さ 0 . 6 ~ 1 m m 程度である。基板 2 1 の一面 2 1 a には、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路 2 2 が形成されている。流路 2 2 の寸法は、一例として、幅 0 . 2 ~ 0 . 8 m m 程度、深さ 0 . 2 ~ 0 . 6 m m 程度であり、全長は 3 0 ~ 1 0 0 0 m m 程度である。

【 0 0 1 0 】

流路 2 2 の内壁面には触媒層 2 3 が設けられている。基板 2 1 の一面 2 1 a には蓋となる厚さ 0 . 7 m m 程度の対向基板 2 4 が接合されている。対向基板 2 4 の流路 2 2 の両端部に対応する所定の 2 箇所には、対向基板 2 4 の厚さ方向に貫通する円形状の流入口 2 5 および流出口 2 6 が形成されている。対向基板 2 4 の基板 2 1 との対向面において触媒層 2 3 （流路 2 2 ）に対応する部分には触媒層逃げ用の凹部 2 7 が形成されている。この場合、凹部 2 7 の幅と流入口 2 5 および流出口 2 6 の直径は流路 2 2 の幅よりもやや大きくなっている。その理由については後で説明する。

【 0 0 1 1 】

基板 2 1 の他面には  $T a S i O x$  や  $T a S i O x N$  ( $x$  は正の数値) などの抵



抗体薄膜からなる蛇行した薄膜ヒータ 2 8 が形成されている。薄膜ヒータ 2 8 は、この小型化学反応装置における化学反応（触媒反応）が所定の熱条件による吸熱反応を伴うとき、化学反応時に流路 2 2 内の触媒層 2 3 に所定の熱エネルギーを供給するためのものである。この場合、蛇行した薄膜ヒータ 2 8 は、蛇行した流路 2 2 と平面的に一致させているが、一致しないようにしてもよい。また、薄膜ヒータ 2 8 は流路 2 2 全面を覆うようなべた状としてもよい。

## 【 0 0 1 2 】

基板 2 1 の他面には、一面の中央部に凹部 3 0 が形成された厚さ 0. 7 m m 程度のガラスからなる基板 2 9 の周辺部が接合されている。基板 2 9 は、薄膜ヒータ 2 8 を保護するほかに、薄膜ヒータ 2 8 の熱拡散を防止し、熱効率を良くするためのものである。また、凹部 3 0 内は、断熱性能を高めるため、ほぼ真空としてもよい。

## 【 0 0 1 3 】

次に、この小型化学反応装置の製造方法の第 1 の例について説明する。まず、図 3 に示すように、小型の基板 2 1 の一面 2 1 a に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路 2 2 を形成する。この場合、流路 2 2 の形成は、ウェットエッチングやドライエッチングによって行ってもよいが、サンドブラスト法によって行うことが好ましい。すなわち、サンドブラスト法は、加工レートが速く、また装置が比較的安価であるからである。

## 【 0 0 1 4 】

次に、基板 2 1 の一面 2 1 a にドライフィルムからなるフォトレジスト 3 1 を貼り付ける。この状態では、フォトレジスト 3 1 がドライフィルムであるため、流路 2 2 内は空洞となる。次に、図 4 に示すように、フォトレジスト 3 1 をパターンニングして、フォトレジスト 3 1 の流路 2 2 に対応する部分に開口部 3 2 を形成する。この場合、開口部 3 2 の幅は流路 2 2 の幅とほぼ同じである。

## 【 0 0 1 5 】

次に、図 5 に示すように、流路 2 2 の内壁面および開口部 3 2 の内壁面を含むフォトレジスト 3 1 の表面に、触媒粒子を溶媒中に分散させてなる触媒溶液を塗布することにより、あるいはスパッタリング法などの物理的成膜法により、触媒

層 2 3 を形成する。次に、フォトレジスト 3 1 をその表面に形成された不要な部分の触媒層 2 3 と共に機械的力により引き剥がして除去すると、図 6 に示すように、流路 2 2 の内壁面にのみ触媒層 2 3 が残存される。

【 0 0 1 6 】

このように、フォトレジスト 3 1 としてドライフィルムからなるものを用い、フォトレジスト 3 1 をその表面に形成された不要な部分の触媒層 2 3 と共に機械的力により引き剥がして除去しているので、ドライフィルムからなるフォトレジスト 3 1 を、流路 2 2 内に残存される触媒層 2 3 にダメージを与えることなく、良好に除去することができる。

【 0 0 1 7 】

ところで、フォトレジスト 3 1 を機械的力により引き剥がしたとき、基板 2 1 の一面 2 1 a 上にレジスト残渣（スカム）がわずかに残存した場合には、当該レジスト残渣を酸素プラズマアッシングなどのディスクラム処理により除去する。これは、基板 2 1 の一面 2 1 a への対向基板 2 4 の後述する陽極接合を確実にするためである。

【 0 0 1 8 】

また、フォトレジスト 3 1 を機械的力により引き剥がしたとき、図 5 に示すように、フォトレジスト 3 1 の開口部 3 2 の内壁面に形成された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a がフォトレジスト 3 1 と共に除去されずに、例えば図 7 に示すように、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存されることがある。このような場合には、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a を研磨などにより除去すればよいが、この食み出し部のみを研磨などにより除去することは極めて困難である。

【 0 0 1 9 】

すなわち、基板 2 1 の一面 2 1 a への対向基板 2 4 の後述する陽極接合を確実にするためには、基板 2 1 の一面 2 1 a を平滑面としておく必要がある。したがって、基板 2 1 の一面 2 1 a は予め研磨されて平滑面とされている。このため、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a のみを研磨などにより完全に除去することは極めて困難である。

## 【 0 0 2 0 】

一方、基板 2 1 の一面 2 1 a をやや再研磨することにより、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 を除去する方法もある。しかしながら、それでは、基板 2 1 の一面 2 1 a を予め研磨して平滑面としておく意味が無くなってしまう。また、再研磨のため、製造時間が長くなってしまう。そこで、この発明では、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 をそのまま残存させる。

## 【 0 0 2 1 】

また、図 3 に示すように、流路 2 2 が形成された基板 2 1 の一面 2 1 a にドライフィルからなるフォトレジスト 3 1 を貼り付け、次いで図 4 に示すように、フォトレジスト 3 1 をパターニングして、フォトレジスト 3 1 の流路 2 2 に対応する部分に開口部 3 2 を形成しているのので、流路 2 2 に対する開口部 3 2 の位置がずれる場合がある。このような場合には、開口部 3 2 の幅が流路 2 2 の幅とほぼ同じであると、流路 2 2 の近傍における基板 2 1 の一面 2 1 a 上に触媒層 2 3 の突出部 2 3 a が残存されることがある。このような場合も、流路 2 2 の近傍における基板 2 1 の一面 2 1 a 上に残存された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a をそのまま残存させる。

## 【 0 0 2 2 】

次に、図 1 および図 2 に示すように、基板 2 1 の他面に  $TaSiO_x$  や  $TaSiO_xN$  ( $x$  は正の数値) などの抵抗体薄膜からなる蛇行した薄膜ヒータ 2 8 を形成する。次に、対向基板 2 4 に、サンドブラスト法により、流入口 2 5 および流出口 2 6 を形成し、且つ、座ぐり加工により、凹部 2 7 を形成したものを用意する。また、基板 2 9 に、座ぐり加工により、凹部 3 0 を形成したものを用意する。

## 【 0 0 2 3 】

次に、基板 2 1 の一面 2 1 a に対向基板 2 4 を重ね合わせ、陽極接合処理を行うことにより、基板 2 1 の一面 2 1 a に対向基板 2 4 を接合する。また、基板 2 1 の他面に基板 2 9 を重ね合わせ、陽極接合処理を行うことにより、基板 2 1 の他面に基板 2 9 を接合する。

## 【 0 0 2 4 】

ところで、対向基板 2 4 の凹部 2 7 の幅と流入口 2 5 および流出口 2 6 の直径は流路 2 2 の幅よりもやや大きくなっている。また凹部 2 7 の凹みは、基板 2 1 の一面 2 1 a から突出した突出部 2 3 a の高さの最大値、つまりフォトレジスト 3 1 の厚さ及び開口部 3 2 の厚さの和より高いように設定されている。このため、図 7 に示すように、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a がそのまま残存されていても、基板 2 1 の一面 2 1 a に対向基板 2 4 を陽極接合した状態では、図 8 に示すように、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a は凹部 2 7 内や流入口 2 5 内などに配置される。流路 2 2 の近傍における基板 2 1 の一面 2 1 a 上に触媒層 2 3 の突出部 2 3 a が残存されている場合には、これも凹部 2 7 内や流入口 2 5 内などに配置されるようにする。したがって、触媒層 2 3 の突出部 2 3 a が対向基板 2 4 に接触することがないので突出部 2 3 a の破片が製造工程中に基板 2 1 における対向基板 2 4 との接合面である一面 2 1 a 上に残ることがないので基板 2 1 と対向基板 2 4 が隙間無く良好に接合することができる。

## 【 0 0 2 5 】

したがって、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 などが陽極接合処理の邪魔になることはない。しかも、この場合、流路 2 2 から突出しないように触媒層 2 3 を設ける場合と比較して、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食み出して残存された触媒層 2 3 の突出部 2 3 a 分だけ触媒の表面積を多くすることができる。この結果、触媒の表面積に大きく依存する流路 2 2 内での反応速度を比較的速くすることができる。

## 【 0 0 2 6 】

ここで、代表として、基板 2 1 としてシリコンを採用した際の基板 2 1 の一面 2 1 a に対向基板 2 4 を接合する陽極接合処理について説明する。基板 2 1 の一面 2 1 a に対向基板 2 4 を重ね合わせ、基板 2 1 側を陽極とし、対向基板 2 4 側を陰極とする。そして、基板 2 1 および対向基板 2 4 を 4 0 0 ～ 6 0 0 ℃ 程度に加熱した状態で、両極間に 1 k V 程度の直流電圧を印加する。

## 【 0 0 2 7 】

すると、対向基板 2 4 内の不純物である陽イオンが基板 2 1 から離れる方向に移動し、対向基板 2 4 の基板 2 1 側の界面に負電荷の酸素の濃度の高い層が現れる。すると、基板 2 1 の対向基板 2 4 側の界面のシリコン原子と対向基板 2 4 の基板 2 1 側の界面の酸素イオンとが結合し、強固な接合界面が得られる。

## 【 0 0 2 8 】

この場合、基板 2 1 および対向基板 2 4 を 4 0 0 ～ 6 0 0 ℃ 程度に加熱し、両極間に 1 k V 程度の直流電圧を印加するのは、対向基板 2 4 内の不純物である陽イオンが基板 2 1 から離れる方向に移動する速度を高くして基板 2 1 と対向基板 2 4 との間の結合を容易にするためである。

## 【 0 0 2 9 】

次に、図 1 および図 2 に示す小型化学反応装置の製造方法の第 2 の例について説明する。まず、図 9 に示すように、小型の基板 2 1 の一面 2 1 a にドライフィルムからなるフォトレジスト 3 1 を貼り付ける。次に、図 1 0 に示すように、フォトレジスト 3 1 をパターニングして、フォトレジスト 3 1 の流路形成領域に対応する部分に開口部 3 2 を形成する。次に、フォトレジスト 3 1 をマスクとしたエッチングにより、図 4 に示すように、基板 2 1 の一面 2 1 a に蛇行した微小な流路 2 2 を形成する。フォトレジスト 3 1 をマスクとして触媒層 2 3 を形成する工程以降は上記第 1 の例の場合と同じであるので、省略する。

## 【 0 0 3 0 】

ところで、上記第 1 の例の場合には、フォトレジスト 3 1 の開口部 3 2 のパターニングと流路 2 2 のパターニングをそれぞれ別工程で行っているので、開口部 3 2 の流路 2 2 に対する位置ずれが発生することがあり、またフォトレジスト 3 1 とは別に、流路 2 2 を形成するためのフォトレジストパターンを形成しなければならず、工程数が多い。

## 【 0 0 3 1 】

これに対し、上記第 2 の例の場合には、図 1 0 に示すように、フォトレジスト 3 1 をパターニングして、フォトレジスト 3 1 の流路形成領域に対応する部分に開口部 3 2 を形成し、次いでフォトレジスト 3 1 をマスクとして図 4 に示すように、基板 2 1 の一面 2 1 a をエッチングして流路 2 2 を形成しているので、結果

的には、流路 2 2 に対する開口部 3 2 の位置を一致させることができる。また、フォトレジスト 3 1 をマスクとして流路 2 2 を形成しているので、工程数を少なくすることができ、アライメントの誤差のためのクリアランスが必要ないので流路 2 2 間を狭くでき、基板 2 1 を小型化することができる。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、この発明に係る小型反応装置を燃料改質型の燃料電池を用いた燃料電池システムに適用した場合について説明する。図 1 1 は燃料電池システム 4 1 の一例の要部のブロック図を示したものである。この燃料電池システム 4 1 は、燃料部 4 2、燃料気化部 4 3、改質部 4 4、一酸化炭素除去部 4 5、発電部 4 6、充電部 4 7などを備えている。

#### 【 0 0 3 3 】

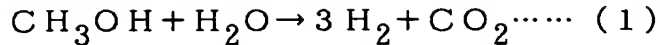
燃料部 4 2 は、発電用燃料（例えばメタノール水溶液）が封入された燃料パックなどからなり、発電用燃料を燃料気化部 4 3 に供給する。

#### 【 0 0 3 4 】

燃料気化部 4 3 は、図 1 および図 2 に示すような構造となっている。ただし、この場合、流路 2 2 内には触媒層 2 3 は設けられていない。そして、燃料気化部 4 3 は、燃料部 4 2 からの発電用燃料が流入口 2 5 を介して流路 2 2 内に供給されると、流路 2 2 内において、薄膜ヒータ 2 8 の加熱（120℃程度）により、発電用燃料を気化させ、この気化された発電用燃料ガス（例えば発電用燃料がメタノール水溶液の場合、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）を流出口 2 6 から流出させる。

#### 【 0 0 3 5 】

燃料気化部 4 3 で気化された発電用燃料ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）は改質部 4 4 に供給される。この場合、改質部 4 4 も、図 1 および図 2 に示すような構造となっている。ただし、この場合、触媒層 2 3 は、例えば、Cu、ZnO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などからなる改質触媒を含むものからなっている。そして、改質部 4 4 は、燃料気化部 4 3 からの発電用燃料ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が流入口 2 5 を介して流路 2 2 内に供給されると、流路 2 2 内において、薄膜ヒータ 2 8 の加熱（280℃程度）により、次の式（1）に示すような吸熱反応を引き起こし、水素と副生成物の二酸化炭素とを生成する。



【 0 0 3 6 】

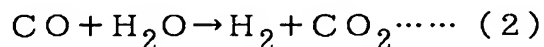
上記式（１）の左辺における水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）は、反応の初期では、燃料部４２の燃料に含まれているものでよいが、後述する発電部４６の発電に伴い生成される水を回収して改質部４４に供給するようにしてもよい。また、発電部４６の発電中の上記式（１）の左辺における水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）の供給源は、発電部４６のみでもよく、発電部４６および燃料部４２でも、また燃料部４２のみでもよい。なお、このとき微量ではあるが、一酸化炭素が改質部４４内で生成されることがある。

【 0 0 3 7 】

そして、上記式（１）の右辺の生成物（水素、二酸化炭素）および微量の一酸化炭素は改質部４４の流出口２６から流出される。改質部４４の流出口２６から流出された生成物のうち、気化状態の水素および一酸化炭素は一酸化炭素除去部４５に供給され、二酸化炭素は分離されて大気中に放出される。

【 0 0 3 8 】

次に、一酸化炭素除去部４５も、図１および図２に示すような構造となっている。ただし、この場合、触媒層２３は、例えば、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などからなる選択酸化触媒を含むものからなっている。そして、一酸化炭素除去部４５は、改質部４４からの気化状態の水素および一酸化炭素が流入口２５を介して流路２２内に供給されると、薄膜ヒータ２８の加熱（１８０℃程度）により、流路２２内に供給された水素、一酸化炭素、水のうち、一酸化炭素と水とが反応し、次の式（２）に示すように、水素と副生成物の二酸化炭素とが生成される。

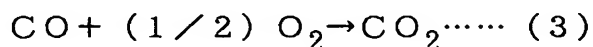


【 0 0 3 9 】

上記式（２）の左辺における水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）は反応の初期では、燃料部４２の燃料に含まれているものでよいが、発電部４６の発電に伴い生成される水を回収して一酸化炭素除去部４５に供給することが可能である。また、一酸化炭素除去部４５における反応式（２）の左辺における水の供給源は、発電部４６のみでもよく、発電部４６および燃料部４２でも、また燃料部４２のみでもよい。

【 0 0 4 0 】

そして、最終的に一酸化炭素除去部 4 5 の流出口 2 6 に到達する流体はそのほとんどが水素、二酸化炭素となる。なお、一酸化炭素除去部 4 5 の流出口 2 6 に到達する流体に極微量の一酸化炭素が含まれている場合、残存する一酸化炭素を大気中から逆止弁を介して取り込まれた酸素に接触させることで、次の式 (3) に示すように、二酸化炭素が生成され、これにより一酸化炭素が確実に除去される。



【0041】

上記一連の反応後の生成物は水素および二酸化炭素（場合によって微量の水を含む）で構成されるが、これらの生成物のうち、二酸化炭素は水素から分離されて大気中に放出される。したがって、一酸化炭素除去部 4 5 から発電部 4 6 には水素のみが供給される。なお、一酸化炭素除去部 4 5 は、燃料気化部 4 3 と改質部 4 4 との間に設けてもよい。

【0042】

次に、発電部 4 6 は、図 1 2 に示すように、周知の固体高分子型の燃料電池からなっている。すなわち、発電部 4 6 は、Pt、C などの触媒が担持された炭素電極からなるカソード 5 1 と、Pt、Ru、C などの触媒が担持された炭素電極からなるアノード 5 2 と、カソード 5 1 とアノード 5 2 との間に介在されたフィルム状のイオン導電膜 5 3 と、を有して構成され、カソード 5 1 とアノード 5 2 との間に設けられた 2 次電池やコンデンサなどからなる充電部 4 7 に電力を供給するものである。

【0043】

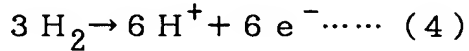
この場合、カソード 5 1 の外側には空間部 5 4 が設けられている。この空間部 5 4 内には一酸化炭素除去部 4 5 からの水素が供給され、カソード 5 1 に水素が供給される。また、アノード 5 2 の外側には空間部 5 5 が設けられている。この空間部 5 5 内には大気中から逆止弁を介して取り込まれた酸素が供給され、アノード 5 2 酸素が供給される。

【0044】

そして、カソード 5 1 側では、次の式 (4) に示すように、水素から電子 (e

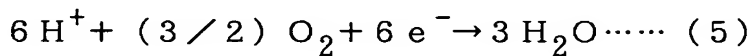


ー) が分離した水素イオン (プロトン;  $H^+$ ) が発生し、イオン導電膜 5 3 を介してアノード 5 2 側に通過するとともに、カソード 5 1 により電子 ( $e^-$ ) が取り出されて充電部 4 7 に供給される。



【 0 0 4 5 】

一方、アノード 5 2 側では、次の式 (5) に示すように、充電部 4 7 を経由して供給された電子 ( $e^-$ ) とイオン導電膜 5 3 を通過した水素イオン ( $H^+$ ) と酸素とが反応して副生成物の水が生成される。



【 0 0 4 6 】

以上のような一連の電気化学反応 (式 (4) および式 (5)) は概ね室温 ~ 80℃ 程度の比較的低温の環境下で進行し、電力以外の副生成物は、基本的に水のみとなる。発電部 4 6 で生成された電力は充電部 4 7 に供給され、これにより充電部 4 7 が充電される。

【 0 0 4 7 】

発電部 4 6 で生成された副生成物としての水は回収される。この場合、上述の如く、発電部 4 6 で生成された水の少なくとも一部を改質部 4 4 や一酸化炭素除去部 4 5 に供給するようにすると、燃料部 4 2 内に当初封入される水の量を減らすことができ、また回収される水の量を減らすことができる。

【 0 0 4 8 】

ところで、現在、研究開発が行われている燃料改質方式の燃料電池に適用されている燃料としては、少なくとも、水素元素を含む液体燃料または液化燃料または気体燃料であって、発電部 4 6 により、比較的高いエネルギー変換効率で電気エネルギーを生成することができる燃料であればよく、上記のメタノールの他、例えば、エタノール、ブタノールなどのアルコール系の液体燃料や、ジメチルエーテル、イソブタン、天然ガス (CNG) などの液化ガスなどの常温常圧で気化される炭化水素からなる液体燃料、あるいは、水素ガスなどの気体燃料などの流体物質を良好に適用することができる。

【 0 0 4 9 】

上記実施形態では、燃料気化部 4 3、改質部 4 4、一酸化炭素除去部 4 5 がそれぞれ別体の基板で構成され、互いの流路の末端を連結して構成されていたが、燃料気化部 4 3、改質部 4 4、一酸化炭素除去部 4 5 のうち少なくとも 2 つが同一基板に連続する流路を設けて形成されていてもよい。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、フォトレジストとしてドライフィルムからなるものを用い、フォトレジストをその表面に形成された不要な部分の触媒層と共に引き剥がして除去しているので、ドライフィルムからなるフォトレジストを、流路内に残存される触媒層にダメージを与えることなく、良好に除去することができる。また、対向基板との対向面において触媒層に対応する部分に触媒層逃げ用の凹部を形成しているので、フォトレジストの開口部の内壁面に形成された触媒層がフォトレジストと共に除去されずに、基板の一面 2 1 a 上に食み出して残存されても、基板の一面 2 1 a に対向基板を確実に接合することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の一実施形態としての小型化学反応装置の透過平面図。

【図 2】

図 1 の A - A 線に沿う断面図。

【図 3】

図 1 および図 2 に示す小型化学反応装置の第 1 の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図 4】

図 3 に続く工程の断面図。

【図 5】

図 4 に続く工程の断面図。

【図 6】

図 5 に続く工程の断面図。

【図 7】

図 6 に示す工程と同じ工程の他の断面図。

【図 8】

図 7 に示す場合における両基板の接合状態の一部を説明するために示す断面図

。

【図 9】

図 1 および図 2 に示す小型化学反応装置の第 2 の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図 1 0】

図 9 に続く工程の断面図。

【図 1 1】

この発明に係る小型反応装置を備えた小型発電型電源の一例の要部のブロック図。

【図 1 2】

図 9 に示す小型発電型電源の発電部の概略構成図。

【図 1 3】

従来の小型化学反応装置の一例の透過平面図。

【図 1 4】

図 1 3 の B - B 線に沿う断面図。

【図 1 5】

図 1 3 および図 1 4 に示す小型化学反応装置の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図 1 6】

図 1 5 に続く工程の断面図。

【図 1 7】

図 1 6 に続く工程の断面図。

【符号の説明】

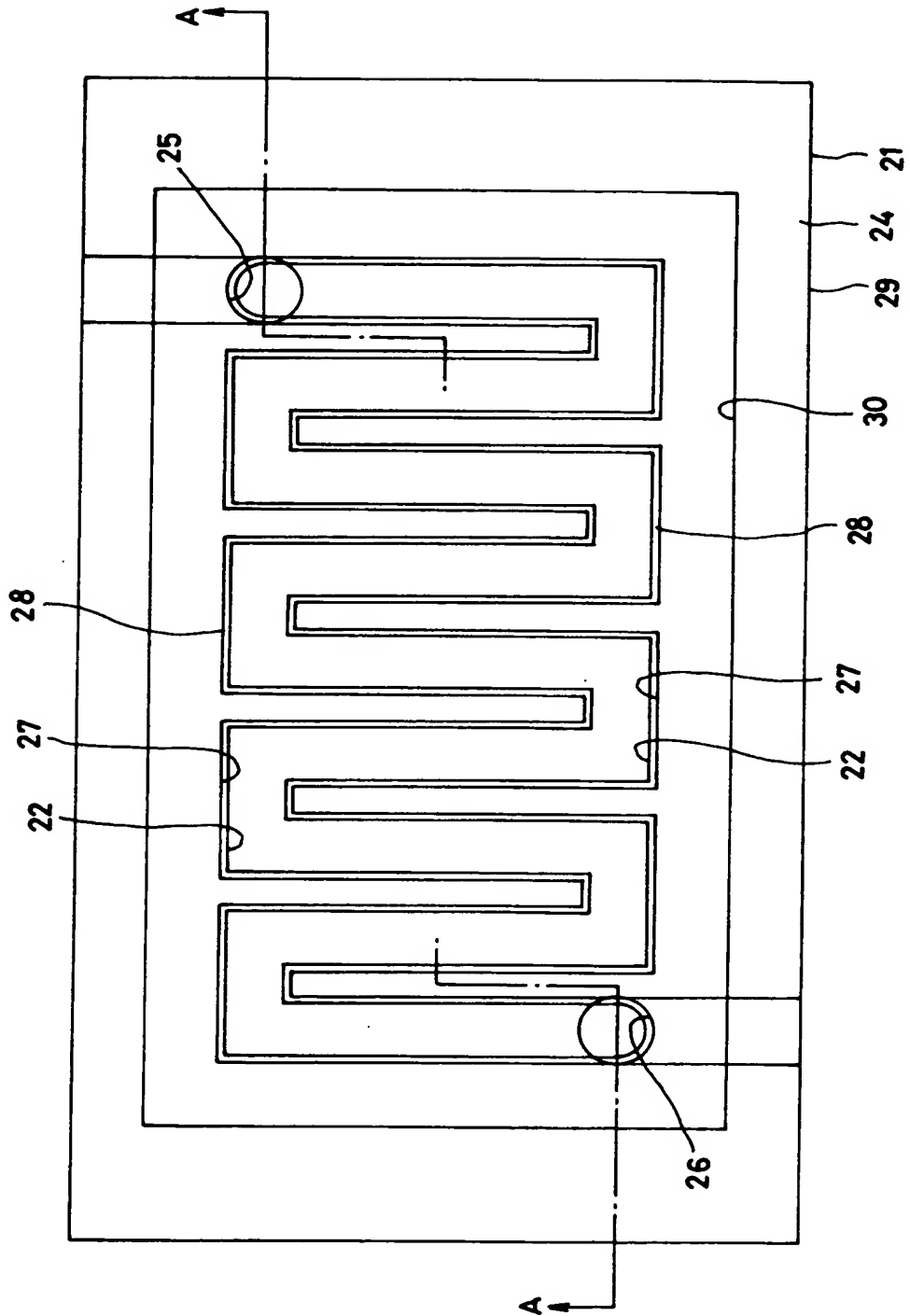
2 1 基板

2 2 流路

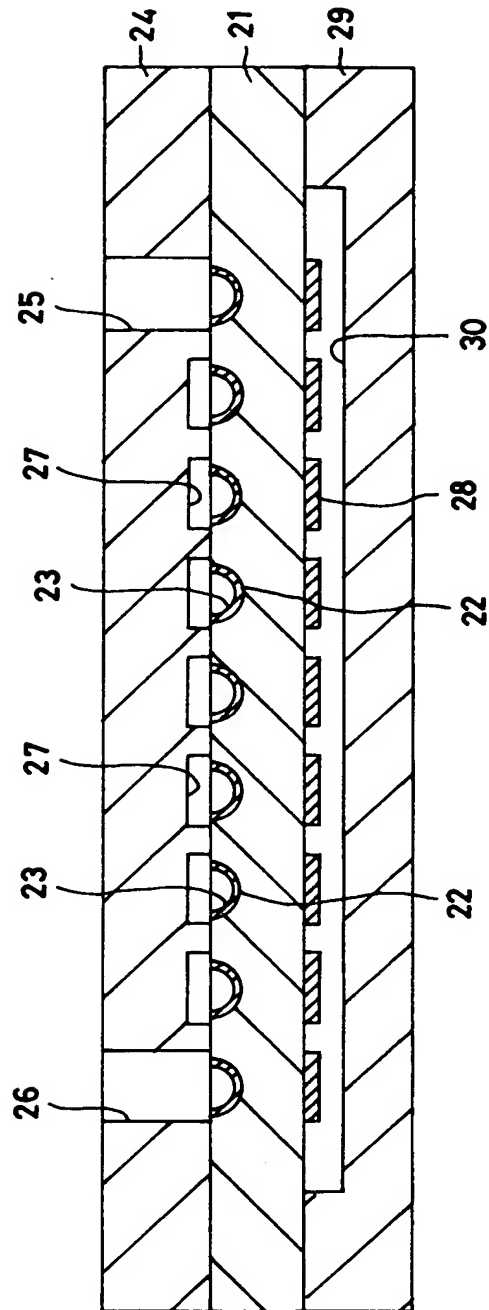
- 2 3 触媒層
- 2 4 対向基板
- 2 5 流入口
- 2 6 流出口
- 2 7 凹部
- 2 8 薄膜ヒータ
- 2 9 基板
- 3 0 凹部
- 3 1 フォトレジスト
- 3 2 開口部

【書類名】 図面

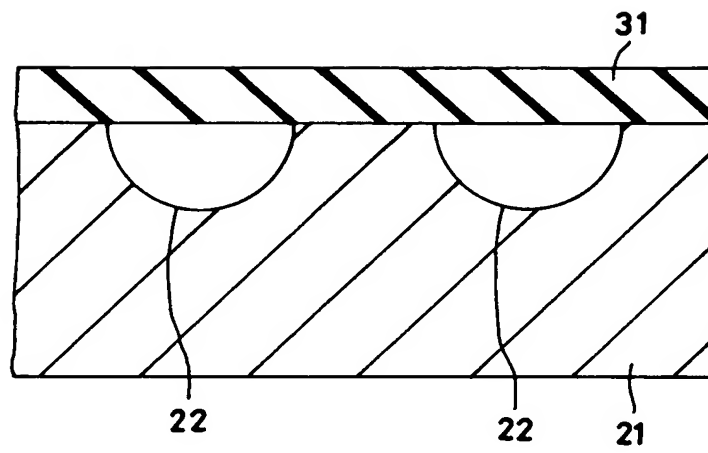
【図 1】



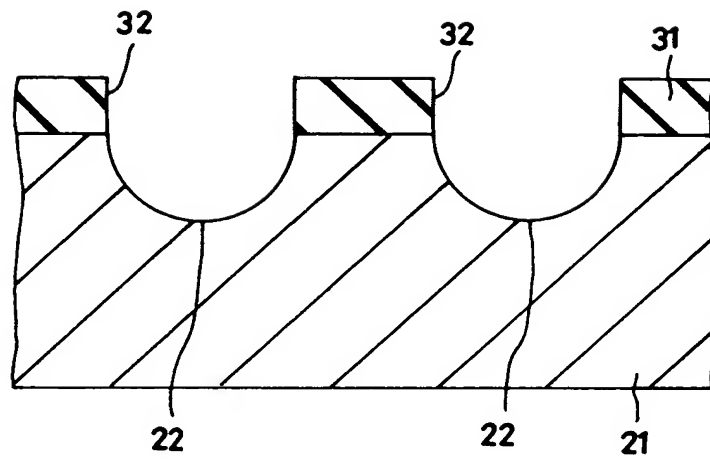
【図 2】



【図 3】

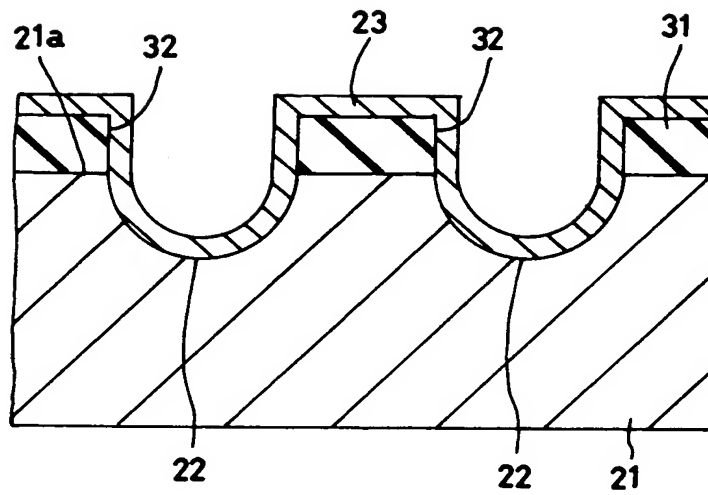


【図 4】

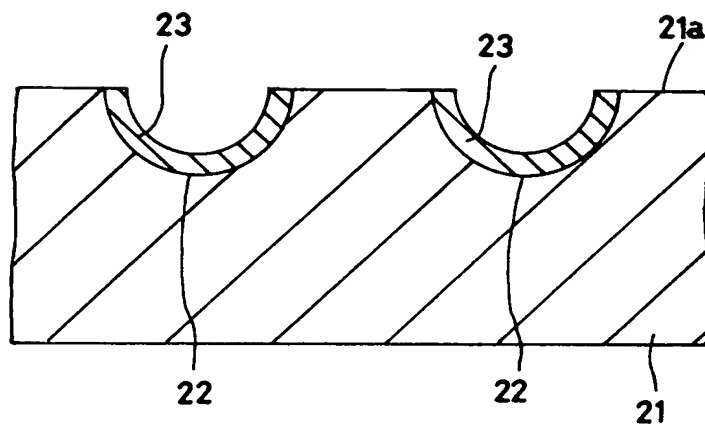




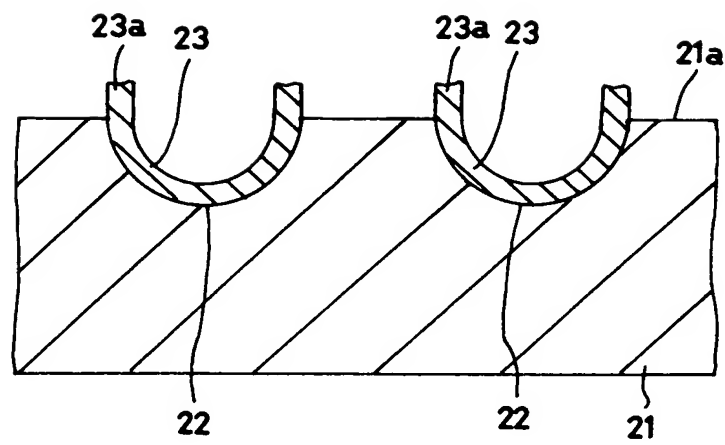
【図 5】



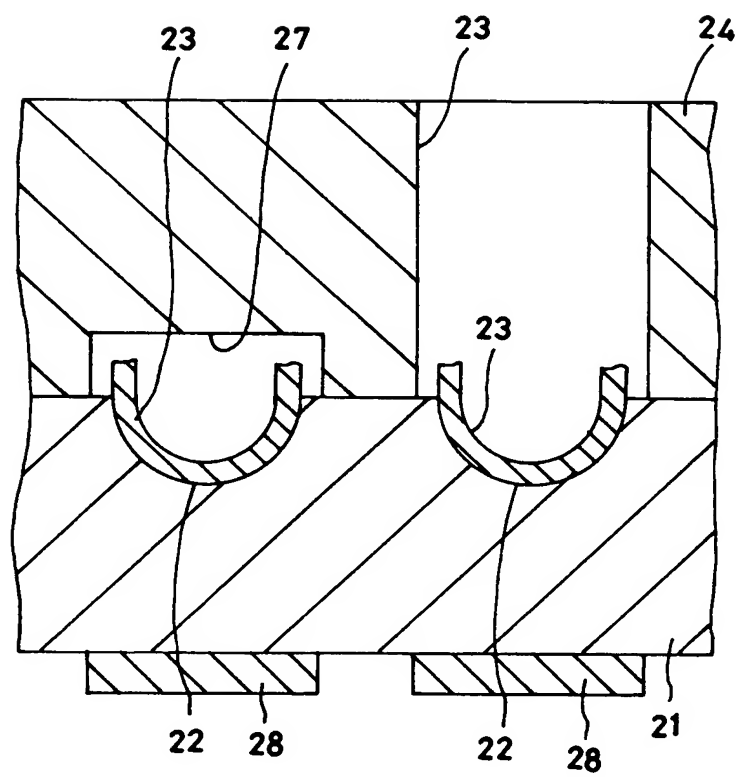
【図 6】



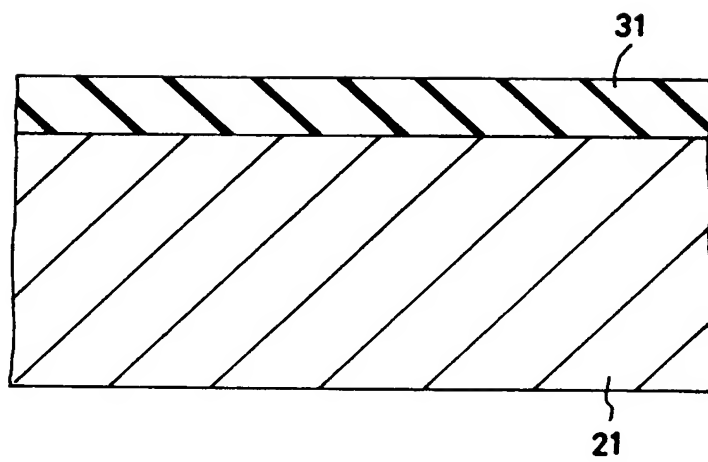
【図 7】



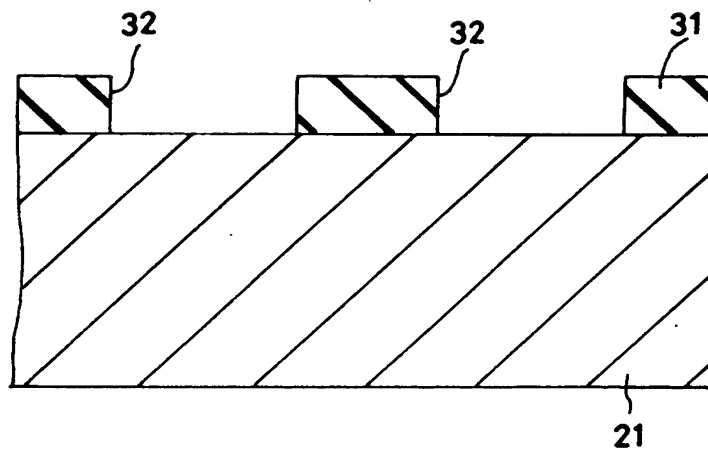
【図 8】



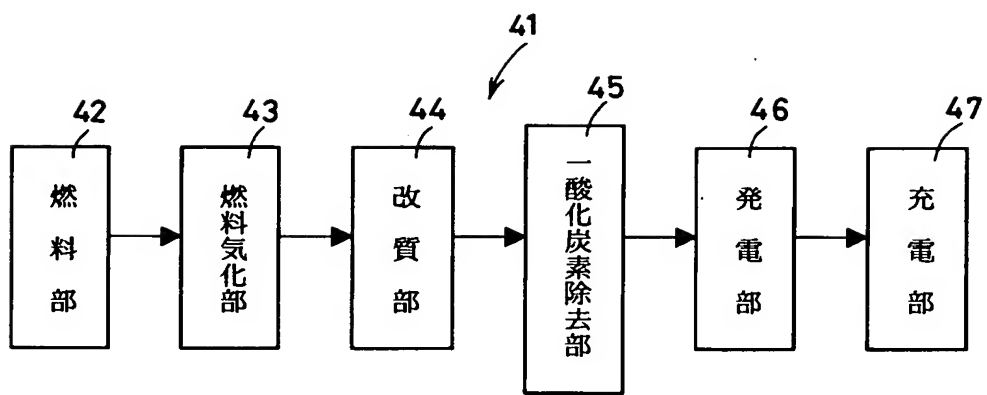
【図 9】



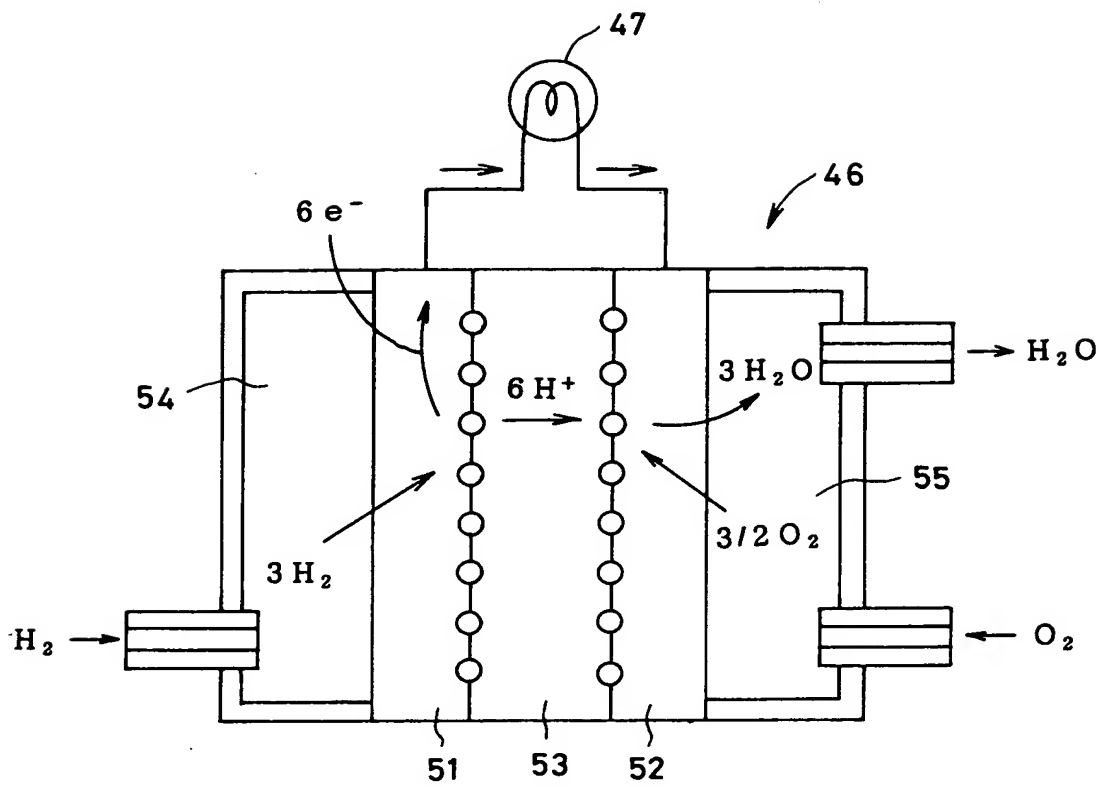
【図 1 0】



【図 1 1】

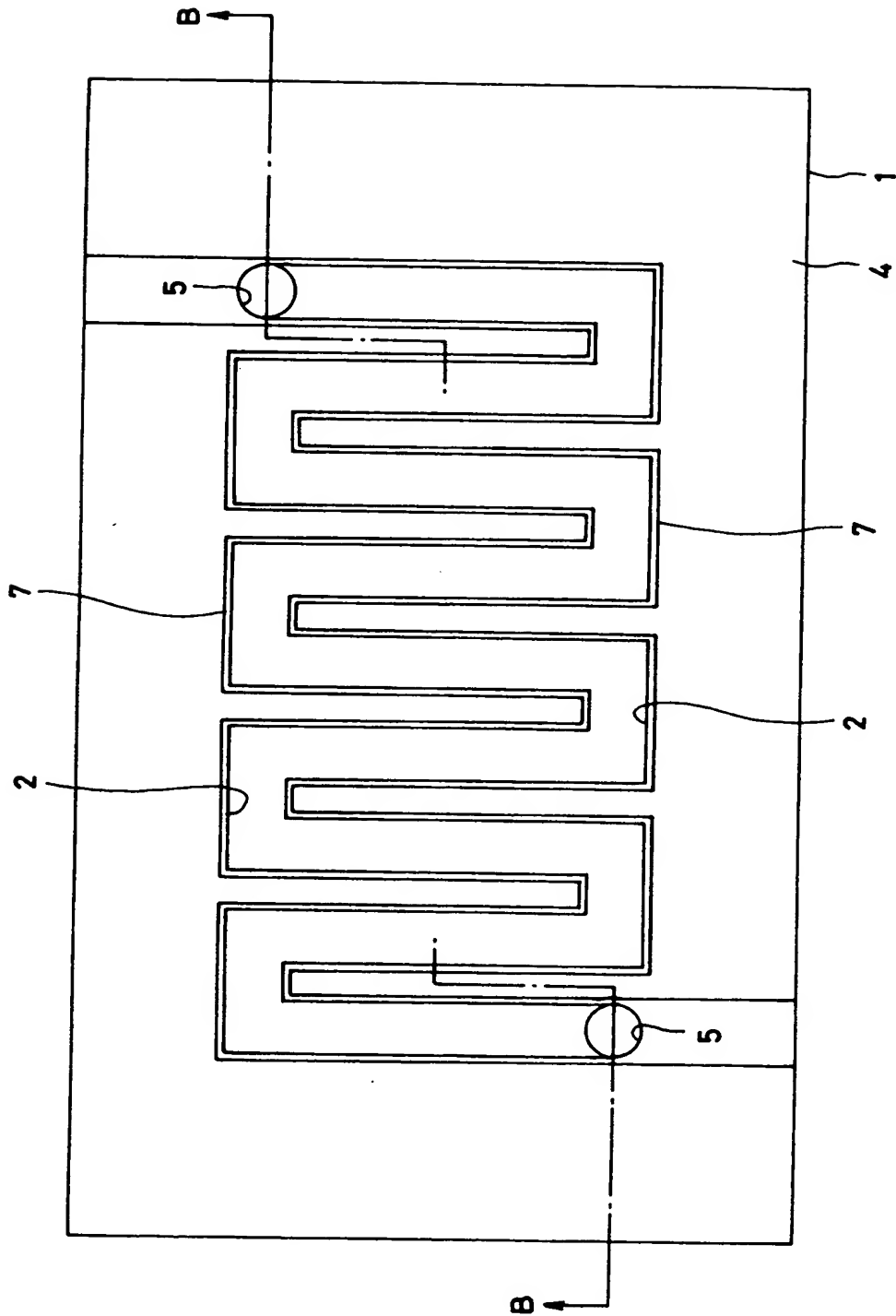


【図 12】

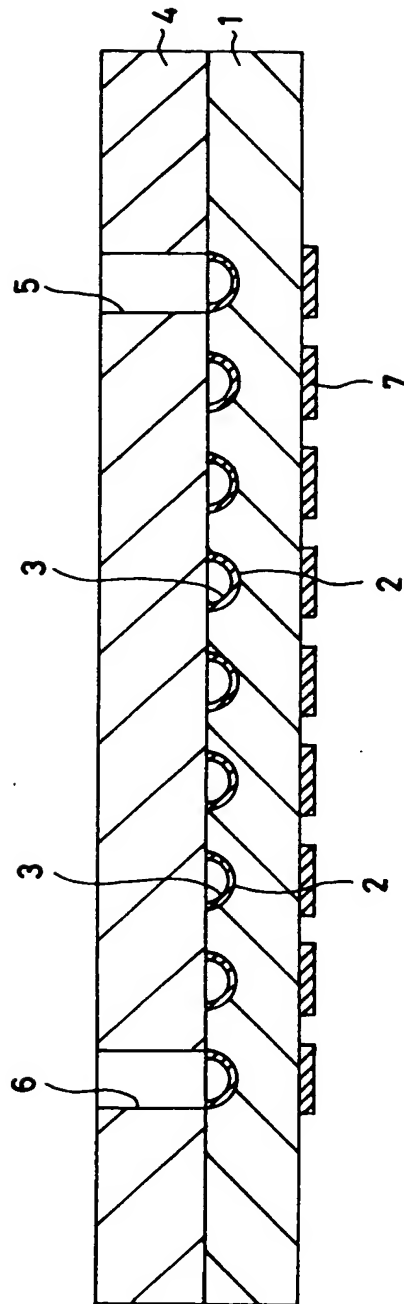




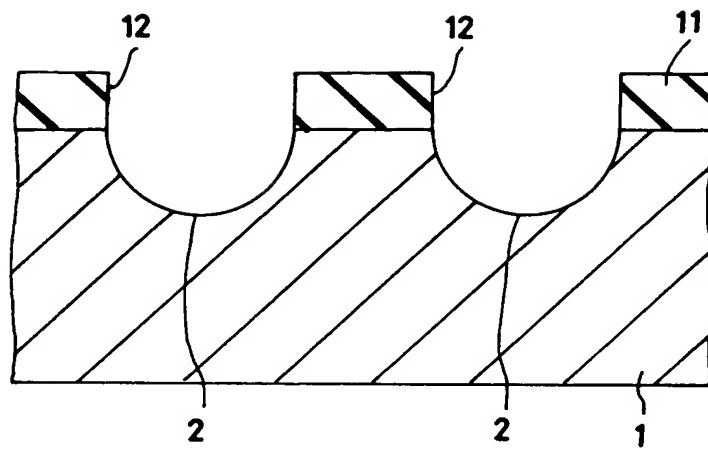
【図 13】



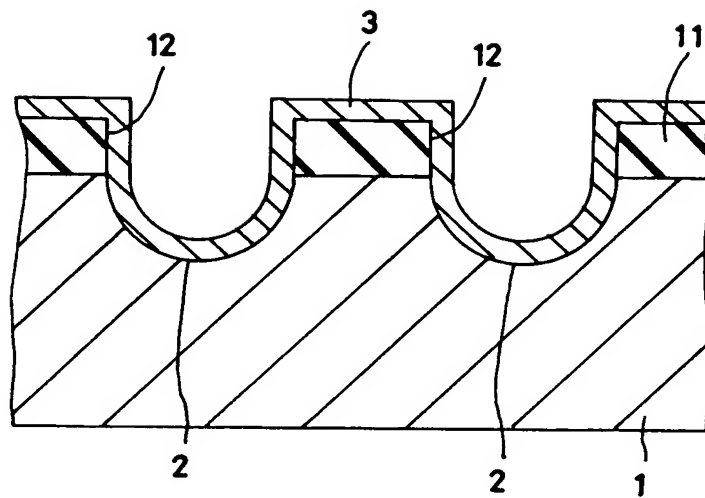
【図 1 4】



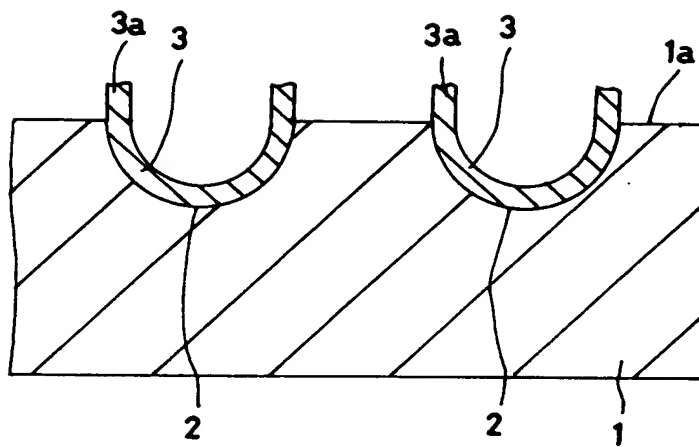
【図 1 5】



【図 16】



【図 1 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板の一面に形成された微小な流路内に触媒層が形成された小型化学反応装置の製造に際し、流路内に触媒層を形成するためのフォトレジストを、流路内に残存される触媒層にダメージを与えることなく、良好に除去する。

【解決手段】 基板 2 1 の一面 2 1 a に貼り付けられたドライフィルムからなるフォトレジスト 3 1 の流路 2 2 に対応する部分に開口部 3 2 を形成する。次に、流路 2 2 内および開口部 3 2 内を含むフォトレジスト 3 1 の表面に触媒層 2 3 を形成する。次に、フォトレジスト 3 1 をその表面に形成された不要な部分の触媒層 2 3 と共に引き剥がして除去する。これにより、上記課題を達成する。この場合、開口部 3 2 の内壁面に形成された触媒層 2 3 がフォトレジスト 3 1 と共に除去されずに、基板 2 1 の一面 2 1 a 上に食い出して残存されても、基板 2 1 の一面 2 1 a に陽極接合される基板 2 4 に触媒層逃げ用の凹部を形成すると、基板 2 1 の一面 2 1 a に基板 2 4 を確実に陽極接合することができる。

【選択図】 図 5

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 1 9 2 0 5
受付番号	5 0 2 0 1 1 1 1 2 5 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 7月29日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 4 4 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 8 年 1 月 9 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都渋谷区本町 1 丁目 6 番 2 号

氏 名 カシオ計算機株式会社